

I03

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-130891

(43)Date of publication of application : 19.05.1998

(51)Int.Cl.

C25D 15/02

F02F 5/00

F16J 9/26

(21)Application number : 08-314296

(71)Applicant : TEIKOKU PISTON RING CO LTD

(22)Date of filing : 11.11.1996

(72)Inventor : HARAYAMA AKIRA  
IMAI TOSHIKI

(30)Priority

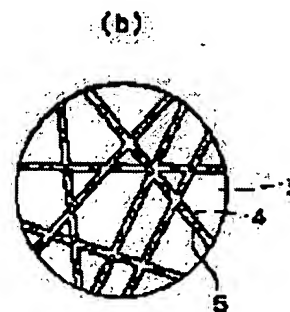
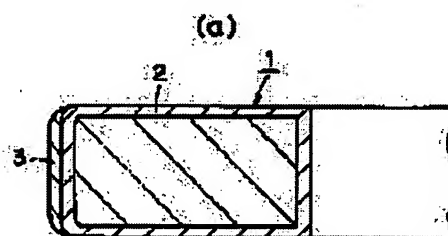
Priority number : 08255488 Priority date : 05.09.1996 Priority country : JP

(54) COMPOSITE CR PLATING FILM, AND SLIDING MEMBER HAVING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composite Cr plating film in which hard grains are contained in the network cracks formed in a hard Cr plating film and which is excellent in wear resistance and seizure resistance and reduced in attacks on a mating material at sliding.

SOLUTION: A nitrided layer 2 is formed in the whole surface of a piston ring 1, and a composite Cr plating film 3 is formed on the nitrided layer 2, on the outside peripheral side. The composite Cr plating film 3 has network cracks 4 in its surface and inner part, and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> grains 5 are contained and fixed in the cracks 4. The average grain size of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> grains 5 is 0.8-3 $\mu$ m, and the compounding ratio of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> grains is 3-15% by volume.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	11.06.1999
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3148655
[Date of registration]	12.01.2001
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

AD

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-130891

(43)Date of publication of application : 19.05.1998

---

(51)Int.Cl. C25D 15/02

F02F 5/00

F16J 9/26

---

(21)Application number : 08-314296 (71)Applicant : TEIKOKU PISTON RING CO.  
LTD

(22)Date of filing : 11.11.1996 (72)Inventor : HARAYAMA AKIRA  
IMAI TOSHIAKI

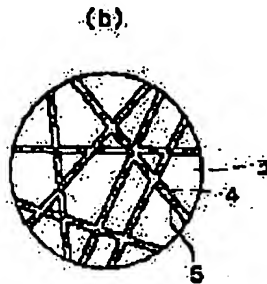
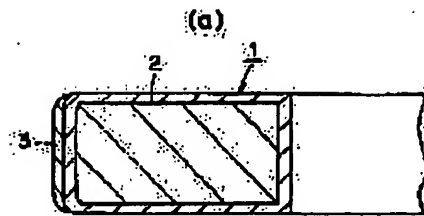
---

(30)Priority

Priority number : 08255488 Priority date : 05.09.1996 Priority country : JP

---

(54) COMPOSITE CR PLATING FILM, AND SLIDING MEMBER HAVING THE  
SAME



grain size of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  grains 5 is  $0.8\text{-}3\mu\text{m}$ , and the compounding ratio of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  grains is 3-15% by volume.

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a composite Cr plating film in which hard grains are contained in the network cracks formed in a hard Cr plating film and which is excellent in wear resistance and seizure resistance and reduced in attacks on a mating material at sliding.

**SOLUTION:** A nitrided layer 2 is formed in the whole surface of a piston ring 1, and a composite Cr plating film 3 is formed on the nitrided layer 2, on the outside peripheral side. The composite Cr plating film 3 has network cracks 4 in its surface and inner part, and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  grains 5 are contained and fixed in the cracks 4. The average

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It sets to the compound Cr plating coat which the hard particle contains in the crack of the shape of a mesh currently formed in the hard Cr plating coat, and said hard particle is Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Compound Cr plating coat characterized by being a particle, for the mean particle diameter of said hard particle being 0.8-3 micrometers, and the compound ratio of said hard particle being 3 - 15% at the rate of a volume ratio.

[Claim 2] The slide member characterized by forming the compound Cr plating coat according to claim 1 in a sliding surface.

[Claim 3] The slide member according to claim 2 characterized by forming said compound Cr plating coat in the peripheral face which said slide member is the piston ring and is a sliding surface of the piston ring.

[Claim 4] Said piston ring is a slide member according to claim 3 characterized by forming the nitrated case in a vertical side.

---

[Translation done.]

\*NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to slide members, such as a compound Cr plating coat which the hard particle contains in the crack of the shape of a mesh currently formed in the hard Cr plating coat, and the piston ring for internal combustion engines which covered this coat, a blade for compressors.

[0002]

[Description of the Prior Art] A hard particle is distributed in a hard Cr plating coat, and the attempt which is going to improve the abrasion resistance of Cr plating coat occurs. As for the approach of distributing a hard particle in a hard Cr plating coat, the following are proposed until now.

- The pulse electrolytic decomposition process into which a hard particle is made to electrolyze repeatedly using the comparatively low current density which carries out eutectoid fixing, and the current density which Cr plating electrodeposits at the rate of usual (refer to JP,59-028640,B).
- How to add rare earth elements or its compound to Cr plating bath (refer to JP,61-003895,A).
- How (refer to JP,62-120498,A) to add a hard particle and a self-lubricity particle to trivalent Cr plating bath.

[0003] However, no these approaches were put in practical use, also in our supplementary examination, it was lacking in repeatability, the compound ratio was extremely low in it, or problems, like a plating rate is very low were in it.

[0004] The above compound Cr plating carries out amplification formation of the crack of the shape of a mesh formed in the hard Cr plating coat although it had the intention of distributing a hard particle uniformly in a hard Cr plating coat, and there is a thing which made the hard particle contain in it (refer to JP,62-56600,A). The controllability, plating rate, etc. of repeatability and a compound ratio may satisfy the compound Cr plating by this approach.

[0005] The matter currently indicated by the above-mentioned official report Compound Cr plating thickness of film : - 10-1000 micrometers - Width of face of a mesh-like crack : 0.5 micrometers or more Especially 1 micrometers or more - The particle size of a hard particle : 0.5-15 micrometers At an example, it is 0.5-5 micrometers. - hard particle : WC, aluminum 2O3, SiC, and Si3 N4 They are BC and a diamond.

[0006] And the above-mentioned compound Cr plating coat is put in practical use by some [ for the diesel power plants of low loading ] piston rings in Europe. The item of this compound Cr plating coat is as follows.

- Thickness of film : 100-200 micrometers - coating hardness : HV850-HV1000 - hard particle : aluminum 2O3 Pulverized powder Mean particle diameter of - hard particle : 4.5 micrometers Compound ratio of - hard particle : It is a rate of a volume ratio and is 5% [0007].

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, although the piston ring which covered this compound Cr plating coat has the features that own abrasion resistance and printing-proof nature are excellent, the aggression to partner material is large and there is inconvenience to which the abrasion

loss of a cylinder bore increases remarkably. For this reason, the piston ring in which the above-mentioned compound Cr plating coat was formed cannot be used for the diesel power plant or gasoline engine of a heavy load.

[0008] Although it is considered by the partner material aggression of this compound Cr plating for the class and content of a hard particle to influence, the above-mentioned official report has not indicated these at all. And since the distribution condition and matrix metal of a hard particle differ from each other unlike the composite coatings of the conventional nickel system or a nickel-Co-P system, this compound Cr plating cannot reduce the partner aggression using the information of the conventional composite coatings.

[0009] In the compound Cr plating coat which the hard particle contains in the crack of the shape of a mesh currently formed in the hard Cr plating coat, the object of this invention is excellent in abrasion resistance and printing-proof nature, and, moreover, the aggression to sliding partner material is to offer a small compound Cr plating coat. Furthermore, the object of this invention is to offer slide members, such as the piston ring which has the above-mentioned compound Cr plating coat.

[0010]

[Means for Solving the Problem] For this invention, it sets to the compound Cr plating coat which the hard particle contains in the crack of the shape of a mesh currently formed in the hard Cr plating coat, and said hard particle is Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. It is a particle, and the mean particle diameter of said hard particle is 0.8-3 micrometers, and it is characterized by the compound ratio of said hard particle being 3 - 15% at the rate of a volume ratio.

[0011] The above-mentioned compound Cr plating coat is covered by the sliding surface of slide members, such as the piston ring for internal combustion engines, and a blade for compressors.

[0012] The compound Cr plating coat of this invention is predetermined Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. It can form by carrying out by repeating a compound Cr plating process and an etching process using Cr plating bath which is made to distribute a particle and is contained.

[0013] The consistency of the crack of the shape of a mesh formed at a compound Cr plating process and an etching process can be expressed with the number of the crack which crosses a segment (die length of 1mm) parallel to a plating side in simple, and is in 0 (crack loess)-200 range (micro crack plating)/mm. If a crack consistency is high, lowering of a plating coat on the strength will be produced, and when conversely low, it stops being able to make the compound ratio of a hard particle high. The range where the crack consistency of this invention is desirable is 40-90 [/mm ].

[0014] The cross section is making the letter of the abbreviation for V characters, and, as for the crack, the aperture width must be larger than the particle size of a hard particle. If aperture width is small, the compound ratio of a hard particle cannot be gathered, but if too conversely large, a film strength will fall. Generally the range of the range where aperture width is desirable is 4-10 micrometers.

[0015] A compound Cr plating coat is Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. As for nothing and Cr plating side, the apical surface of a particle makes a secondary sliding surface for a primary sliding surface.

[0016] It is thought that a difference produces the aggression to the sliding partner material of a compound Cr plating coat according to the construction material of a particle. aluminum 2O<sub>3</sub> which has same particle size, configuration, and compound ratio Compound Cr plating and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> It checked that compared compound Cr plating and latter one was excellent.

[0017] Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> An increment of the compound ratio of a particle decreases the partner aggression. Incidentally, it is aluminum 2O<sub>3</sub>. In the case of a particle, the partner aggression will become high if a compound ratio increases. In order to make good abrasion resistance and printing-proof nature, the higher one of the compound ratio of a hard particle is desirable. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Cr plating coat which compounded the particle 3% or more at the rate of a volume ratio is conventional aluminum 2O<sub>3</sub>. Compared with Cr plating coat which compounded the particle, the partner aggression is very small.

[0018] Although a crack must be enlarged making a compound ratio increase, since there is a fixed limitation in this, more than 15%, it cannot compound at the rate of a volume ratio.

[0019] Moreover, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> If the particle size of a particle is large, the partner aggression will become high, and if small, own wear will increase. The range where the mean particle diameter (powder grain

size) of a hard particle is desirable is 0.8-3 micrometers.

[0020]

[Embodiment of the Invention] Drawing 1 is drawing of longitudinal section in which showing 1 operation gestalt of this invention, and showing some piston rings. A nitrated case 2 is formed in all the front faces of the piston ring 1, and the compound Cr plating coat 3 is formed on the nitrated case 2 of a peripheral face. It sees from a direction vertical to a plating side, and has the mesh-like crack 4 in the front face and interior, and the compound Cr plating coat 3 is Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> to a crack 4. A particle 5 contains and is being fixed. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> The mean particle diameter of a particle 5 is 0.8-3 micrometers, and is Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. The compound ratio of a particle 5 is 3 - 15% at the rate of a volume ratio.

[0021] Next, plating processing of the compound Cr plating coat 3 of the above-mentioned piston ring 1 is explained.

[0022] -> (compound Cr plating) (repeat of a compound Cr plating process-etching process) is performed to the peripheral face of the piston ring.

[0023] An example of the plating bath presentation of compound Cr plating and the monograph affair of a compound Cr plating process and an etching process is shown below. In addition, the first compound Cr plating is strike plating, it is usually 3 - 10 minutes, and other conditions are the same as the conditions shown below.

[0024]

\*\* Plating bath presentation CrO<sub>3</sub> 250 g/lH<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> 1.0 g/lH<sub>2</sub> SiF<sub>6</sub> 5 g/l hard particle (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) The mean particle diameter of a 20 g/l hard particle is 1.2 micrometers. According to the plating bath containing a fluoride, the adhesion between Cr plating layers by the cycle of a (compound Cr plating process-etching process) is excellent.

\*\* Compound Cr plating-current consistency 60 A/dm<sup>2</sup> plating bath temperature 55 degree-C plating time amount 10 minute \*\* etching current density 50 A/dm<sup>2</sup> plating bath temperature 55 degree-C etching time 1 minute [0025] If 1 cycle of a compound Cr plating process -> etching process is performed on condition that the above, compound Cr plating layer 3A will be formed on the nitrated case 2 of the peripheral face of the piston ring 1 as shown in drawing 2 (a). The crack 4 prolonged in the shape of a mesh is formed in the front face, and compound Cr plating layer 3A is Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in this crack 4. The particle 5 is being fixed.

[0026] Furthermore, if a compound Cr plating process -> etching process is performed repeatedly, the laminating of the compound Cr plating layer 3B will be further carried out on compound Cr plating layer 3A formed at the first process of 1 cycle as shown in drawing 2 (b). Therefore, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in the crack 4 of the first compound Cr plating layer 3A A particle 5 is shut up and fixed in a layer. And compound Cr plating layer 3B of a bilayer eye has the crack 4 prolonged in the shape of a mesh on the front face, and is Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> to this crack 4. The particle 5 is being fixed.

[0027] Hereafter, if a compound Cr plating process -> etching process is performed the number of predetermined times repeatedly, the compound Cr plating coat 3 will be formed by predetermined thickness on the nitrated case 2 of the peripheral face of the piston ring 1.

[0028] Since polish cost is added and the plating thickness of 120 micrometers is required in order to obtain 100 micrometers in completion thickness of the compound Cr plating coat 3, for example, since the plating thickness of about 10 micrometers can be obtained, if 1 cycle of a compound Cr plating process -> etching process is performed on condition that the above, it is 12 cycle \*\*\*\*\*.

[0029] Next, the result of having performed the abrasion test using the reciprocation friction tester is explained.

[0030] Drawing 3 shows the outline of the reciprocation friction tester used for the trial. It is held by the fixed block 11, a downward load is added by the oil hydraulic cylinder 12 from the upper part, and the bottom test piece 13 contacts the shape top test piece 10 of a pin by pressing. On the other hand, the bottom test piece 13 of a flatbed configuration is held by the movable block 14, and is made to reciprocate by the crank chain 15. 16 is a load cell.

[0031] The test condition is as follows.

Load :98-N rate : 600cpm stroke : 50mm time amount : 1-hour lubricating oil : Bearing oil of gas oil



equivalent viscosity [0032] (1) The class and content of an abrasion test 1 hard particle examined the effect affect partner material wear using the above-mentioned reciprocation friction tester.

[0033] \*\* test piece top test piece: -- bottom test piece [ of cast iron material ] for cylinder liners: -- compound Cr plating was performed to the front face of the bottom test piece of the steel for the piston rings.

Since wear of a top test piece is promoted according to the up Shimonoseki charge of the above-mentioned test piece, it is convenient although wear of the partner material by the compound Cr plating coat is evaluated.

[0034] \*\* It is the same as the compound Cr plating processing in the piston ring 1 explained with 1 operation gestalt of compound Cr plating aforementioned this invention. However, the hard particle under plating bath is as in a table 1.

[0035]

表1

種類	平均粒径 $\mu\text{m}$	形状
A 1, O <sub>3</sub>	4. 5	粉碎粉
A 1, O <sub>3</sub>	1. 0	粉碎粉
S 1, N <sub>4</sub>	1. 2	粉碎粉

[0036] \*\* The test-method above-mentioned reciprocation friction tester was used, the compound ratio (rate of a volume ratio) of a hard particle was changed, and the abrasion test was performed.

[0037] \*\* The result of the abrasion loss of a test piece (partner material) when the compound ratio of a result hard particle is received is shown in drawing 4 . In addition, the trial is performed also about the case where the usual hard Cr plating coat is covered to a bottom test piece, and the wear ratio of drawing 4 is setting abrasion loss of the top test piece when covering a hard Cr plating coat to a bottom test piece to 1. It is aluminum 2O3 as shown in drawing 4 . When a content increases the compound Cr plating coat containing a particle, it turns out that top test piece (partner material) abrasion loss increases rapidly. On the other hand, Si3 N4 For the compound Cr plating coat containing a particle, when a content increases, top test piece (partner material) abrasion loss is decreasing, it is especially 3% or more, and top test piece (partner material) abrasion loss is aluminum 2O3. Compared with the compound Cr plating coat containing a particle, it turns out that it is very few.

[0038] (2) Abrasion test 2Si3 N4 The particle size of a particle examined the effect affect partner material wear using the above-mentioned reciprocation friction tester.

[0039] \*\* It is the same as what was explained to be also a test piece top test piece and a bottom test piece by the above-mentioned (1) abrasion test 1.

[0040] \*\* It is the same as the compound Cr plating processing in the piston ring 1 explained with 1 operation gestalt of compound Cr plating aforementioned this invention. However, the hard particle under plating bath is as in a table 2.

[0041]

表 2

種類	複合比率 ( 体積比率 ) %	形状
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	8.0	粉碎粉

[0042] \*\* Use the test-method above-mentioned reciprocation friction tester, and it is Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. The mean particle diameter of a particle was changed and the abrasion test was performed.

[0043] \*\* Result Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> The result of the abrasion loss of a test piece (partner material) when the mean particle diameter of a particle is received is shown in drawing 5. In addition, the trial is performed also about the case where the usual hard Cr plating coat is covered to a bottom test piece, and the wear ratio of drawing 5 is setting abrasion loss of the top test piece when covering a hard Cr plating coat to a bottom test piece to 1. It is Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as shown in drawing 5. When mean particle diameter becomes large, top test piece (partner material) abrasion loss is increasing, and the compound Cr plating coat containing a particle is the range which is 0.8-3 micrometers, and is understood that there is little top test piece (partner material) abrasion loss.

[0044] (3) The class and particle size of an abrasion test 3 hard particle examined the effect affect own wear using the above-mentioned reciprocation friction tester.

[0045] \*\* Test piece top test piece : compound Cr plating was performed to the front face of the steel top test piece for the piston rings.

Bottom test piece: Cast iron material for cylinder liners [0046] \*\* It is the same as the compound Cr plating processing in the piston ring 1 explained with 1 operation gestalt of compound Cr plating aforementioned this invention. However, the hard particle under plating bath is as in a table 3.

[0047]

表 3

種類	平均粒径 μm	複合比率 ( 体積比率 ) %	形状
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.5	4.0	粉碎粉
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	10.0	粉碎粉
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0.4	6.0	粉碎粉
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0.8	9.0	粉碎粉
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1.2	8.0	粉碎粉
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3.0	6.0	粉碎粉
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	4.0	4.5	粉碎粉

[0048] \*\* The test-method above-mentioned reciprocation friction tester was used, and the abrasion test was performed.

[0049] \*\* The result of the abrasion loss of a result top test piece is shown in drawing 6. In addition, the trial is performed also about the case where the usual hard Cr plating coat is covered to a top test piece, and the wear ratio of drawing 6 is setting abrasion loss of the top test piece when covering a hard Cr plating coat to a top test piece to 1. it is shown in drawing 6 -- as -- the abrasion loss of a top test piece,

i.e., own abrasion loss, -- Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> the compound Cr plating coat containing a particle -- the mean particle diameter of 0.8 micrometers or more -- aluminum 2O<sub>3</sub> the compound Cr plating coat containing a particle, and abbreviation -- it turns out that equivalent abrasion loss is shown, and abrasion resistance is markedly alike and excellent compared with a hard Cr plating coat. And Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> It turns out that abrasion loss of the compound Cr plating coat containing a particle will have increased a little if mean particle diameter is set to 0.4 micrometers.

[0050]

[Effect of the Invention] As explained above, the compound Cr plating coat of this invention is excellent in abrasion resistance and printing-proof nature, and, moreover, has the effectiveness that the aggression to sliding partner material is small. Therefore, if this compound Cr plating coat is applied to slide members, such as a diesel power plant of a heavy load, and the piston ring of a gasoline engine or a blade of a compressor, the slide member equipped with the outstanding sliding property can be offered.

---

[Translation done.]

## \*NOTICES\*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] One operation gestalt of this invention is shown and drawing of longitudinal section in which (a) shows some piston rings, and (b) are the enlarged drawings which looked at a part of compound Cr plating coat in the piston ring from the direction vertical to a plating side.

[Drawing 2] It is a perspective view explaining the production process of the compound Cr plating coat in the above-mentioned piston ring, and (a) shows 1 cycle back of a compound Cr plating process -> etching process, and (b) shows the two-cycle back of this process.

[Drawing 3] It is the explanatory view of a reciprocation friction tester.

[Drawing 4] It is the graph which shows the test result of an abrasion test 1.

[Drawing 5] It is the graph which shows the test result of an abrasion test 2.

[Drawing 6] It is the graph which shows the test result of an abrasion test 3.

[Description of Notations]

- 1 Piston Ring
- 2 Nitrated Case
- 3 Compound Cr Plating Coat
- 4 Crack
- 5 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Particle
- 10 Top Test Piece
- 11 Fixed Block
- 12 Oil Hydraulic Cylinder
- 13 Bottom Test Piece
- 14 Movable Block
- 15 Crank Chain
- 16 Load Cell

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-130891

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月19日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 2 5 D 15/02

C 2 5 D 15/02

F

F 0 2 F 5/00

F 0 2 F 5/00

F

F 1 6 J 9/28

F 1 6 J 9/28

C

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-314296

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 11 月 11 日

(31) 優先権主張番号 特願平8-255488

(32) 優先日 平 8 (1996) 9 月 5 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000215785

帝国ビストンリング株式会社

東京都中央区八重洲 1 丁目 9 番 9 号

(72) 発明者 原山 章

東京都中央区八重洲一丁目 9 番 9 号 帝国

ビストンリング株式会社内

(72) 発明者 今井 俊晶

東京都中央区八重洲一丁目 9 番 9 号 帝国

ビストンリング株式会社内

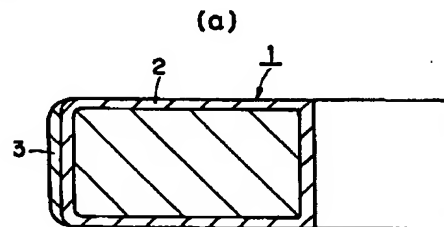
(74) 代理人 弁理士 岡部 健一

(54) 【発明の名称】 複合 C r めっき皮膜およびこれを有する摺動部材

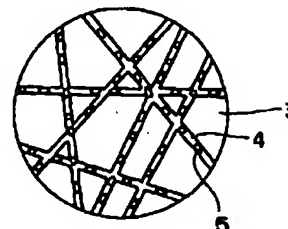
(57) 【要約】

【課題】 硬質 C r めっき皮膜に形成されている網目状のクラックに硬質粒子が含有されている複合 C r めっき皮膜において、耐摩耗性・耐焼き付き性に優れ、しかも摺動相手材への攻撃性が小さい複合 C r めっき皮膜を提供する。また、上記複合 C r めっき皮膜を有する摺動部材を提供する。

【解決手段】 ビストンリング 1 の全表面に窒化層 2 を形成し、外周面の窒化層 2 上に複合 C r めっき皮膜 3 を形成する。複合 C r めっき皮膜 3 は、その表面および内部に網目状のクラック 4 を有しており、クラック 4 に  $Si_3N_4$  粒子 5 が含有されて固定されている。 $Si_3N_4$  粒子 5 の平均粒径は  $0.8 \sim 3 \mu m$  であり、 $Si_3N_4$  粒子 5 の複合比率は体積比率で  $3 \sim 15\%$  である。



(b)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 硬質Crめっき皮膜に形成されている網目状のクラックに硬質粒子が含有されている複合Crめっき皮膜において、

前記硬質粒子が $Si_3N_4$ 粒子であり、

前記硬質粒子の平均粒径が $0.8\sim 3\mu m$ であり、

前記硬質粒子の複合比率が体積比率で $3\sim 15\%$ であることを特徴とする複合Crめっき皮膜。

【請求項2】 請求項1記載の複合Crめっき皮膜が摺動面に形成されていることを特徴とする摺動部材。

【請求項3】 前記摺動部材がピストンリングであり、ピストンリングの摺動面である外周面に前記複合Crめっき皮膜が形成されていることを特徴とする請求項2記載の摺動部材。

【請求項4】 前記ピストンリングは上下面に窒化層が形成されていることを特徴とする請求項3記載の摺動部材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬質Crめっき皮膜に形成されている網目状のクラックに硬質粒子が含有されている複合Crめっき皮膜、およびこの皮膜を被覆した内燃機関用ピストンリングや圧縮機用ペーン等の摺動部材に関する。

## 【0002】

- ・複合Crめっき皮膜厚さ： $10\sim 1000\mu m$
- ・網目状クラックの幅： $0.5\mu m$ 以上 中でも $1\mu m$ 以上
- ・硬質粒子の粒径： $0.5\sim 15\mu m$
- 実施例では、 $0.5\sim 5\mu m$
- ・硬質粒子： $WC, Al_2O_3, SiC, Si_3N_4, BC$ , ダイヤモンド

である。

【0006】そして上記複合Crめっき皮膜は、欧州において、低負荷のディーゼルエンジン用の一部のピストン

- ・皮膜厚さ： $100\sim 200\mu m$
- ・皮膜硬さ： $HV850\sim HV1000$
- ・硬質粒子： $Al_2O_3$  粉碎粉
- ・硬質粒子の平均粒径： $4.5\mu m$
- ・硬質粒子の複合比率：体積比率で $5\%$

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところが、この複合Crめっき皮膜を被覆したピストンリングは、自身の耐摩耗性・耐焼き付き性が優れる特長があるが、相手材への攻撃性が大きく、シリンダボアの摩耗量が著しく増大する不都合がある。このため、高負荷のディーゼルエンジンやガソリンエンジンに上記複合Crめっき皮膜を形成したピストンリングを使用することができない。

【0008】この複合Crめっきの相手材攻撃性には、硬質粒子の種類や含有量が影響すると考えられるが、上記公報は、これらについては全く記載していない。そし

【従来の技術】硬質Crめっき皮膜中に硬質粒子を分散させて、Crめっき皮膜の耐摩耗性を改善しようとする試みがある。硬質Crめっき皮膜中に硬質粒子を分散させる方法は、これまでに以下のものが提案されている。

・硬質粒子を共析固着させる比較的低い電流密度と、Crめっきが通常速度で電着する電流密度と、を用いて繰り返し電解させるパルス電解法（特公昭59-028640号参照）。

・Crめっき浴に希土類元素またはその化合物を添加する方法（特開昭61-003895号参照）。

・3価のCrめっき浴に硬質粒子と自己潤滑性粒子を加える方法（特開昭62-120498号参照）。

【0003】しかし、これらの方法はいずれも実用化していず、我々の追試においても再現性に乏しかったり、複合比率が極端に低かったり、あるいはめっき速度が極めて低い等の問題があった。

【0004】以上の複合Crめっきは、硬質Crめっき皮膜中に一様に硬質粒子を分散させることを意図しているが、硬質Crめっき皮膜に形成された網目状のクラックを拡大形成し、その中に硬質粒子を含有させたものがある（特開昭62-56600号参照）。この方法による複合Crめっきは、再現性・複合比率の制御性・めっき速度等が満足しうるものである。

【0005】上記公報に開示されている事項は、

ンリングに実用化されている。この複合Crめっき皮膜の諸元は、次の通りである。

てこの複合Crめっきは、従来のNi系あるいはNi-Cr-Co-P系の複合めっきと異なり、硬質粒子の分布状態やマトリックス金属が異なるので、従来の複合めっきの知識を利用して相手攻撃性を低減することができない。

【0009】本発明の目的は、硬質Crめっき皮膜に形成されている網目状のクラックに硬質粒子が含有されている複合Crめっき皮膜において、耐摩耗性・耐焼き付き性に優れ、しかも摺動相手材への攻撃性が小さい複合Crめっき皮膜を提供することにある。さらに本発明の目的は、上記複合Crめっき皮膜を有するピストンリング等の摺動部材を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、硬質Crめっき皮膜に形成されている網目状のクラックに硬質粒子が含有されている複合Crめっき皮膜において、前記硬質粒子が $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子であり、前記硬質粒子の平均粒径が $0.8\sim 3\mu\text{m}$ であり、前記硬質粒子の複合比率が体積比率で $3\sim 15\%$ であることを特徴とする。

【0011】上記複合Crめっき皮膜は内燃機関用ピストンリングや圧縮機用ペーン等の摺動部材の摺動面に被覆される。

【0012】本発明の複合Crめっき皮膜は、所定の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子を分散させて含有しているCrめっき浴を用いて、複合Crめっき工程とエッチング工程とを繰り返すことによって形成できる。

【0013】複合Crめっき工程とエッチング工程で形成される網目状のクラックの密度は、めっき面と平行な線分（長さ $1\text{mm}$ ）と交わるクラックの本数で簡易的に表すことができ、 $0$ （クラックレス） $\sim 200$ 本/ $\text{mm}$ （マイクロクラックめっき）の範囲にある。クラック密度が高いとめっき皮膜の強度低下を生じ、逆に低いと硬質粒子の複合比率を高くできなくなる。本発明のクラック密度の望ましい範囲は、 $40\sim 90$ 本/ $\text{mm}$ である。

【0014】クラックは断面が略V字状をなしており、その開口幅は硬質粒子の粒径よりも大きくなければならない。開口幅が小さいと硬質粒子の複合比率を上げることができず、逆に大きすぎると皮膜強度が低下する。一般的に開口幅の望ましい範囲は、 $4\sim 10\mu\text{m}$ の範囲である。

【0015】複合Crめっき皮膜は $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子の先端面が1次摺動面をなし、Crめっき面は2次摺動面をなす。

【0016】複合Crめっき皮膜の摺動相手材への攻撃性は粒子の材質によって差異が生じると考えられる。同様の粒径・形状・複合比率を有している $\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合Crめっきと $\text{Si}_3\text{N}_4$ 複合Crめっきとを比較して、後者の方が優れていることを確認した。

【0017】 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子の複合比率が増加すると相手攻撃性が減少する。ちなみに、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の場合は複合比率が増加すると相手攻撃性が高くなる。耐摩耗性・耐焼き付き性を良好にするために、硬質粒子の複合比率は高い方が望ましい。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子を体積比率で $3\%$ 以上複合したCrめっき皮膜は、従来の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を複合したCrめっき皮膜に比べて相手攻撃性が極めて小さい。

【0018】複合比率を増加させるにはクラックを大きくしなければならないが、これには一定の限界があるので、体積比率で $15\%$ を超えて複合することはできない。

【0019】また、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子の粒径が大きいと相手攻撃性が高くなり、小さいと自身の摩耗が増加する。

硬質粒子の平均粒径（粉末粒度）の望ましい範囲は、 $0.8\sim 3\mu\text{m}$ である。

## 【0020】

【発明の実施の形態】図1は本発明の一実施形態を示し、ピストンリングの一部分を示す縦断面図である。ピストンリング1の全表面に窒化層2が形成され、外周面の窒化層2上に複合Crめっき皮膜3が形成されている。複合Crめっき皮膜3は、めっき面に垂直な方向から見て、その表面および内部に網目状のクラック4を有しており、クラック4に $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子5が含有されて固定されている。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子5の平均粒径は $0.8\sim 3\mu\text{m}$ であり、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子5の複合比率は体積比率で $3\sim 15\%$ である。

【0021】次に、上記ピストンリング1の複合Crめっき皮膜3のめっき処理について説明する。

【0022】ピストンリングの外周面に、（複合Crめっき） $\rightarrow$ （複合Crめっき工程—エッチング工程の繰り返し）を行う。

【0023】複合Crめっきのめっき浴組成、および複合Crめっき工程とエッチング工程の各条件の一例を下記に示す。なお、最初の複合Crめっきは、ストライクめっきで、通常 $3\sim 10$ 分であり、他の条件は下記に示す条件と同じである。

## 【0024】

## ①めっき浴組成

$\text{CrO}_3$	250 g/l
$\text{H}_2\text{SO}_4$	1.0 g/l
$\text{H}_2\text{SiF}_6$	5 g/l
硬質粒子（ $\text{Si}_3\text{N}_4$ ）	20 g/l

硬質粒子の平均粒径は $1.2\mu\text{m}$ である。フッ化物を含有するめっき浴によると、（複合Crめっき工程—エッチング工程）のサイクルによるCrめっき層間の密着性が優れている。

## ②複合Crめっき

電流密度	$60\text{A}/\text{dm}^2$
めっき浴温	$55^\circ\text{C}$
めっき時間	10分

## ③エッチング

電流密度	$50\text{A}/\text{dm}^2$
めっき浴温	$55^\circ\text{C}$
エッチング時間	1分

【0025】上記の条件で、複合Crめっき工程 $\rightarrow$ エッチング工程の1サイクルを行うと、図2（a）に示されているように、複合Crめっき層3Aがピストンリング1の外周面の窒化層2上に形成される。複合Crめっき層3Aは、表面に網目状に延びているクラック4が形成されており、このクラック4には $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子5が固定されている。

【0026】更に、複合Crめっき工程 $\rightarrow$ エッチング工程が繰り返して行われると、図2（b）に示されている

ように、最初の1サイクルの工程で形成された複合Crめっき層3Aの上に更に複合Crめっき層3Bが積層される。したがって、最初の複合Crめっき層3Aのクラック4内にある $Si_3N_4$ 粒子5は層内に閉じ込められて固定される。そして二層目の複合Crめっき層3Bは、表面に網目状に延びているクラック4を有しており、このクラック4に $Si_3N_4$ 粒子5が固定されている。

【0027】以下、複合Crめっき工程→エッチング工程が所定回数、繰り返して行われると、ピストンリング1の外周面の窒化層2上に所定厚さで複合Crめっき皮膜3が形成される。

【0028】上記の条件で、複合Crめっき工程→エッチング工程の1サイクルを行うと、 $10\mu m$ 程度のめっき厚さを得ることができるので、例えば複合Crめっき皮膜3の完成厚さ $100\mu m$ を得るためには、研磨代を加えて $120\mu m$ のめっき厚さが必要であるので、12サイクル繰り返す。

【0029】次に、往復動摩擦試験機を使用して摩耗試験を行った結果を説明する。

【0030】図3は、試験に使用した往復動摩擦試験機の概要を示す。ピン状の上試験片10は固定ブロック11により保持され、上方から油圧シリンダ12により下向きの荷重が加えられて、下試験片13に押接される。一方、平盤形状の下試験片13は可動ブロック14により保持され、クランク機構15により往復動させられる。16はロードセルである。

【0031】試験条件は以下の通りである。

荷重 :  $98N$   
 速度 :  $600\text{ cpm}$   
 ストローク :  $50\text{ mm}$   
 時間 : 1時間  
 潤滑油 : 軽油相当粘度の軸受油

【0032】(1) 摩耗試験1

硬質粒子の種類および含有量が、相手材摩耗に及ぼす影響を上記往復動摩擦試験機を使用して試験した。

【0033】①試験片

上試験片：シリンダライナ用鋳鉄材

下試験片：ピストンリング用鋼製の下試験片の表面に複合Crめっきを施した。

上記の試験片の上下関係によると、上試験片の摩耗が促進されるので、複合Crめっき皮膜による相手材の摩耗を評価するのに好都合である。

【0034】②複合Crめっき

前記本発明の一実施形態で説明したピストンリング1における複合Crめっき処理と同じ。ただし、めっき浴中の硬質粒子は表1の通りである。

【0035】

表1

種類	平均粒径 $\mu m$	形状
$Al_2O_3$	4.5	粉碎粉
$Al_2O_3$	1.0	粉碎粉
$Si_3N_4$	1.2	粉碎粉

【0036】③試験方法

上記往復動摩擦試験機を使用し、硬質粒子の複合比率（体積比率）を変えて、摩耗試験を行った。

【0037】④結果

硬質粒子の複合比率に対する上試験片（相手材）の摩耗量の結果を図4に示す。なお、試験は下試験片に通常の硬質Crめっき皮膜を被覆した場合についても行っており、図4の摩耗比は、下試験片に硬質Crめっき皮膜を被覆したときの試験片の摩耗量を1としている。図4に示されているように、 $Al_2O_3$ 粒子を含有した複合Crめっき皮膜は、含有量が増加すると、上試験片（相手材）摩耗量が急激に増加することがわかる。これに対して、 $Si_3N_4$ 粒子を含有した複合Crめっき皮膜は、含有量が増加すると、上試験片（相手材）摩耗量が減少しており、特に3%以上で、上試験片（相手材）摩耗量が $Al_2O_3$ 粒子を含有した複合Crめっき皮膜に比べて極めて少ないことがわかる。

【0038】(2) 摩耗試験2

$Si_3N_4$ 粒子の粒径が、相手材摩耗に及ぼす影響を上記往復動摩擦試験機を使用して試験した。

【0039】①試験片

上試験片、下試験片とも、上記(1)摩耗試験1で説明したのと同じ。

【0040】②複合Crめっき

前記本発明の一実施形態で説明したピストンリング1における複合Crめっき処理と同じ。ただし、めっき浴中の硬質粒子は表2の通りである。

【0041】

表2

種類	複合比率（ 体積比率） %	形状
$Si_3N_4$	8.0	粉碎粉

【0042】③試験方法

上記往復動摩擦試験機を使用し、 $Si_3N_4$ 粒子の平均粒径を変えて、摩耗試験を行った。

【0043】④結果

$Si_3N_4$ 粒子の平均粒径に対する上試験片（相手材）



の摩耗量の結果を図5に示す。なお、試験は下試験片に通常の硬質Crめっき皮膜を被覆した場合についても行っており、図5の摩耗比は、下試験片に硬質Crめっき皮膜を被覆したときの上試験片の摩耗量を1としている。図5に示されているように、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子を含有した複合Crめっき皮膜は、平均粒径が大きくなると、上試験片（相手材）摩耗量が増加しており、0.8~3  $\mu\text{m}$ の範囲で、上試験片（相手材）摩耗量が少ないことがわかる。

#### 【0044】(3) 摩耗試験3

硬質粒子の種類および粒径が、自身の摩耗に及ぼす影響を上記往復動摩擦試験機を使用して試験した。

#### 【0045】①試験片

上試験片：ピストンリング用鋼製の上試験片の表面に複合Crめっきを施した。

下試験片：シリンダライナ用鋳鉄材

#### 【0046】②複合Crめっき

前記本発明の一実施形態で説明したピストンリング1における複合Crめっき処理と同じ。ただし、めっき浴中の硬質粒子は表3の通りである。

#### 【0047】

表3

種類	平均粒径 $\mu\text{m}$	複合比率（ 体積比率） %	形状
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4.5	4.0	粉碎粉
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.0	10.0	粉碎粉
$\text{Si}_3\text{N}_4$	0.4	6.0	粉碎粉
$\text{Si}_3\text{N}_4$	0.8	9.0	粉碎粉
$\text{Si}_3\text{N}_4$	1.2	8.0	粉碎粉
$\text{Si}_3\text{N}_4$	3.0	6.0	粉碎粉
$\text{Si}_3\text{N}_4$	4.0	4.5	粉碎粉

#### 【0048】③試験方法

上記往復動摩擦試験機を使用し、摩耗試験を行った。

#### 【0049】④結果

上試験片の摩耗量の結果を図6に示す。なお、試験は上試験片に通常の硬質Crめっき皮膜を被覆した場合についても行っており、図6の摩耗比は、上試験片に硬質Crめっき皮膜を被覆したときの上試験片の摩耗量を1としている。図6に示されているように、上試験片の摩耗

量すなわち自身の摩耗量は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子を含有した複合Crめっき皮膜が平均粒径0.8  $\mu\text{m}$ 以上で $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子を含有した複合Crめっき皮膜と略同等の摩耗量を示しており、硬質Crめっき皮膜に比べて耐摩耗性が格段に優れていることがわかる。そして $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子を含有した複合Crめっき皮膜は、平均粒径が0.4  $\mu\text{m}$ になると摩耗量が若干多くなっていることがわかる。

#### 【0050】

【発明の効果】以上説明したように本発明の複合Crめっき皮膜は、耐摩耗性・耐焼き付き性に優れ、しかも摺動相手材への攻撃性が小さいという効果を有している。したがって、この複合Crめっき皮膜を高負荷のディーゼルエンジンやガソリンエンジンのピストンリングあるいは圧縮機のペーン等の摺動部材に適用すれば、優れた摺動特性を備えた摺動部材を提供できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態を示しており、(a)はピストンリングの一部分を示す縦断面図、(b)はピストンリングにおける複合Crめっき皮膜の一部をめっき面と垂直な方向から見た拡大図である。

【図2】上記ピストンリングにおける複合Crめっき皮膜の製造工程を説明する斜視図であり、(a)は複合Crめっき工程→エッチング工程の1サイクル後を示し、(b)は同工程の2サイクル後を示す。

【図3】往復動摩擦試験機の説明図である。

【図4】摩耗試験1の試験結果を示すグラフである。

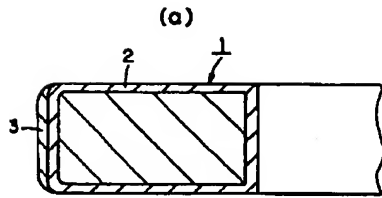
【図5】摩耗試験2の試験結果を示すグラフである。

【図6】摩耗試験3の試験結果を示すグラフである。

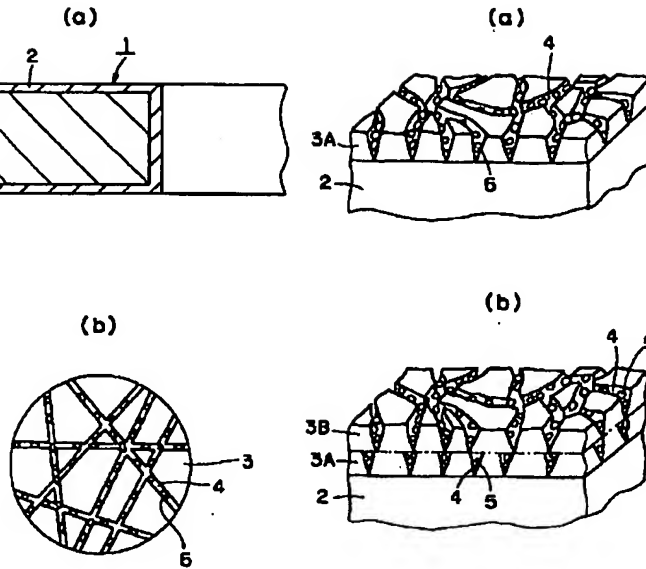
#### 【符号の説明】

- 1 ピストンリング
- 2 窒化層
- 3 複合Crめっき皮膜
- 4 クラック
- 5  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子
- 10 上試験片
- 11 固定ブロック
- 12 油圧シリンダ
- 13 下試験片
- 14 可動ブロック
- 15 クランク機構
- 16 ロードセル

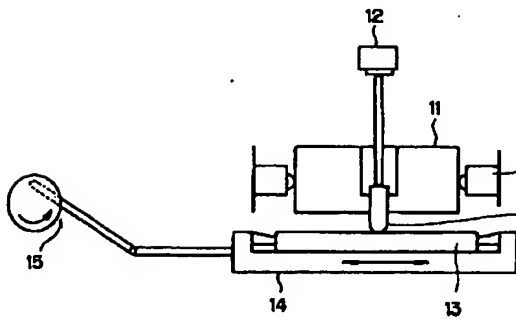
【図1】



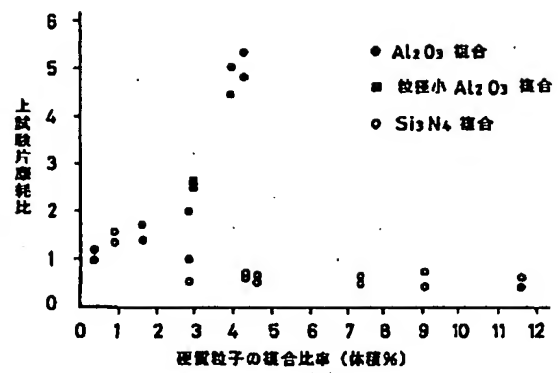
【図2】



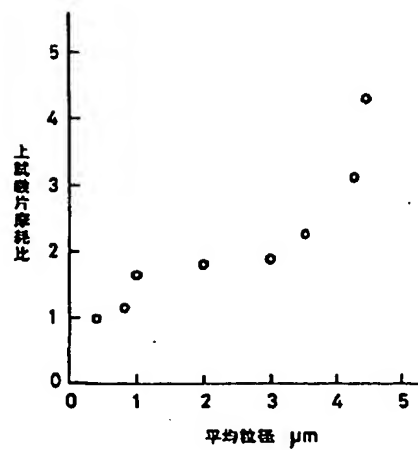
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

